



日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

2000年 4月18日

出願番号

Application Number:

特願2000-116378

出願人

Applicant (s):

シェブロンオロナイト株式会社

2001年 3月23日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造

出証番号 出証特2001-3023409

【書類名】 特許願

【整理番号】 YP6726

【提出日】 平成12年 4月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明の名称】 潤滑油組成物および添加剤組成物

【請求項の数】 11

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡御前崎町御前崎 2 3 8 6 ハイツイむら 2
0 3 号

【氏名】 高山 日実子

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡榛原町細江 9 9 0 - 1 L i m p i a ナカ
ヤリ 3 0 6 号

【氏名】 梅原 勝海

【特許出願人】

【識別番号】 391050525

【氏名又は名称】 オロナイト ジャパン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100074675

【弁理士】

【氏名又は名称】 柳川 泰男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 055435

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 潤滑油組成物および添加剤組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基油に、少なくとも下記の成分が溶解もしくは分散されてなることを特徴とする潤滑油組成物：

(A) リン酸エステル、チオリン酸エステル、およびそれらのアミン塩からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物が 0. 1 ～ 5. 0 質量%；

(B) 亜リン酸エステル及び／又はそのアミン塩が 0. 0 1 ～ 1. 0 質量%；
および

(C) アルケニルコハク酸イミド、アルケニルコハク酸エステル、ベンジルアミンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物が 0. 0 1 ～ 2. 0 質量%。

【請求項 2】 (A) 成分と (B) 成分との質量比率 (A) : (B) が 1 : 1 ～ 5 0 0 : 1 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 3】 (B) 成分と (C) 成分との質量比率 (B) : (C) が、1 : 0. 5 ～ 1 : 2 0 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 4】 リンの全含有量が 5 0 ～ 5 0 0 0 質量 p p m の範囲にあることを特徴とする請求項 1 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 5】 基油が、4 0 ℃での動粘度が $5 \sim 900 \text{ mm}^2/\text{s}$ のものであることを特徴とする請求項 1 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 6】 油圧作動油、軸受油、工業用ギヤ油または摺動面用潤滑油であることを特徴とする請求項 1 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 7】 基油に、少なくとも下記の成分が溶解もしくは分散されてなることを特徴とする潤滑油用添加剤組成物：

(A) リン酸エステル、チオリン酸エステルおよびそれらのアミン塩からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物が 1 0 ～ 9 0 質量%；

(B) 亜リン酸エステルおよび／またはそのアミン塩が 1 ～ 2 0 質量%；
および

(C) アルケニルコハク酸イミド、アルケニルコハク酸エステル、ベンジルアミンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物が 1 ～ 4 0 質量%。

【請求項 8】 (A) 成分と (B) 成分の質量比率 (A) : (B) が、1 : 1 ～ 5 0 0 : 1 の範囲にあることを特徴とする請求項 7 に記載の潤滑油用添加剤組成物。

【請求項 9】 (B) 成分と (C) 成分の質量比率 (B) : (C) が、1 : 0.5 ～ 1 : 2 0 の範囲にあることを特徴とする請求項 7 に記載の潤滑油用添加剤組成物。

【請求項 1 0】 リンの全含有量が 0.5 ～ 2 0 質量%の範囲にあることを特徴とする請求項 7 に記載の潤滑油用添加剤組成物。

【請求項 1 1】 油圧作動油、軸受油、工業用ギヤ油または摺動面用潤滑油の調製用であることを特徴とする請求項 7 に記載の潤滑油用添加剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高温・高圧下での耐熱性および極圧性に優れた潤滑油組成物、特に油圧作動油などの非内燃機関用潤滑油として有用な潤滑油組成物、およびその潤滑油組成物の調製に有利に用いられる添加剤組成物に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来より、油圧作動油には添加剤としてジチオリン酸亜鉛 (Z n D T P) が用いられてきたが、ジチオリン酸亜鉛は、極圧性能および酸化防止性能において優れているものの、耐熱性が十分に高くはなく、作動油の使用条件が厳しくなりつつある今日、並びに将来において熱分解を起こしたり、あるいはスラッジを生じる可能性がある。そこで、熱的負荷のかかる装置では、このような亜鉛系油圧作動油に代えて、熱的に優れたリン系の極圧剤を主に配合した無灰系の作動油が使用される傾向にある。しかしながら、このリン系極圧剤を含有する無灰系作動油は、亜鉛系作動油に比べて、極圧性および耐摩耗性が優れているとは言えない

め、その適用範囲は限定されている。

【0003】

一方、軸受油、工業用ギヤ油および摺動面用潤滑油では、油圧作動油よりも高い極圧性および耐摩耗性が要求される。このため、これらの潤滑油には、主にリン系と硫黄系の極圧剤が組み合わせて配合されているが、極圧性を重視するあまり、耐熱性が充分ではなく、スラッジが発生し易い状況にある。

従って、上記のいずれの潤滑油においても、優れた極圧性と耐摩耗性と高い耐熱性とが充分に両立しているとは言い難い。

【0004】

リン系極圧剤を含有する無灰系油圧作動油として例えば、特開平9-111277号公報には、 $\%C_A$ 5以下の基油に対して、(A)アミン系酸化防止剤0.01~5重量%、(B)フェノール系酸化防止剤0.01~5重量%、(C)リン酸エステル0.01~5重量%、および(D)脂肪酸アミドおよび/または多価アルコールエステル0.001~5重量%を配合してなる油圧作動油組成物が記載されている。また特開平11-323365号公報には、鉱油または合成油もしくは両者の混合油を基油とする油圧作動油であって、(A)アルケニルコハク酸イミドまたはその誘導体0.01~1質量%、(B)リン酸エステル0.1~5質量%、(C)アルキル化ジフェニルアミン0.05~0.5質量%、および(D)ヒンダードフェノール類0.05~0.5質量%を含んでなる油圧作動油が記載されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、油圧回路、軸受け、工業用ギヤ、摺動面用潤滑油などにおいて、高温・高圧下であっても優れた耐熱性および極圧性を示し、そしてスラッジの発生を抑制する潤滑油組成物、およびそのような潤滑油組成物の調製に好適な添加剤組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、基油に、少なくとも下記の成分が溶解もしくは分散されてなること

を特徴とする潤滑油組成物にある：

(A) リン酸エステル、チオリン酸エステルおよびそれらのアミン塩からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物が 0.1～5.0 質量%；

(B) 亜リン酸エステル及び／又はそのアミン塩が 0.01～1.0 質量%；

および

(C) アルケニルコハク酸イミド、アルケニルコハク酸エステル、ベンジルアミンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物が 0.01～2.0 質量%。

【0007】

本発明はまた、基油に、少なくとも下記の成分が溶解もしくは分散されてなることを特徴とする潤滑油用添加剤組成物にもある：

(A) リン酸エステル、チオリン酸エステルおよびそれらのアミン塩からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物が 10～90 質量%；

(B) 亜リン酸エステルおよび／またはそのアミン塩が 1～20 質量%；

および

(C) アルケニルコハク酸イミド、アルケニルコハク酸エステル、ベンジルアミンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物が 1～40 質量%。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明の潤滑油組成物に用いられる基油は通常、鉱油もしくは合成油である。好ましくは、40℃での動粘度が $5\sim 900\text{ mm}^2/\text{s}$ 、より好ましくは $20\sim 700\text{ mm}^2/\text{s}$ の範囲にあるものである。鉱油としては、原油を常圧蒸留または減圧蒸留して得られた油留分に溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろ、水素化精製などの処理を行って精製した油を用いることができる。特に、高度水素化精製基油（例えば、粘度指数が100～150、芳香族分5重量%以下、窒素および硫黄分がそれぞれ50ppm以下である基油）を好ましく用いることができる。

【0009】

合成油（合成潤滑油基油）としては、例えば炭素数 3 ～ 1 2 の α -オレインの重合体であるポリ- α -オレイン、ジオクチルセバケートに代表されるセバシン酸、アゼライン酸、アジピン酸などの二塩基酸と炭素数 4 ～ 1 2 のアルコールとのエステルであるジアルキルジエステル、1-トリメチロールプロパンやペンタエリスリトールと炭素数 3 ～ 1 8 の一塩基酸とのエステルであるポリオールエステル、炭素数 9 ～ 4 0 のアルキル基を有するアルキルベンゼンなどを挙げることができる。

【 0 0 1 0 】

鉱油系基油および合成油系基油は、それぞれ単独で使うことができるが、所望により、二種以上の鉱油系基油、あるいは二種以上の合成油系基油を組み合わせ使用することもできる。また、所望により、鉱油系基油と合成油系基油とを任意の割合で組み合わせ用いることもできる。

【 0 0 1 1 】

本発明の潤滑油組成物には、（A）リン酸エステル、チオリン酸エステルおよびそれらのアミン塩からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物を 0. 1 ～ 5. 0 質量%、好ましくは 0. 1 ～ 3 質量%（潤滑油組成物全体量に対する割合であって、これらの製造時に用いられ、その後少量残留する炭化水素油を含む量である）の範囲の量で配合する。

【 0 0 1 2 】

リン酸エステル、チオリン酸エステルおよびそれらのアミン塩は、潤滑性能を向上させるためのものであり、従来より極圧剤として使用されている公知のものの中から任意に選択して用いることができる。一般的には、炭素原子数（平均炭素原子数）が約 3 ～ 3 0 のアルキル基、アルケニル基、アルキルアリアル基またはアリアルアルキル基を有するリン酸エステル、チオリン酸エステルおよびそれらのアミン塩である。

【 0 0 1 3 】

リン酸エステルの例としては、脂肪族リン酸エステル、例えばトリイソプロピルホスフェート、トリブチルホスフェート、エチルジブチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリラウリル

ホスフェート、トリステアリルホスフェート、トリオレイルホスフェート；および芳香族リン酸エステル、例えばベンジルフェニルホスフェート、アリルジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、エチルジフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、ジクレジルフェニルホスフェート、エチルフェニルジフェニルホスフェート、ジエチルフェニルフェニルホスフェート、プロピルフェニルジフェニルホスフェート、ジプロピルフェニルフェニルホスフェート、トリエチルフェニルホスフェート、トリプロピルフェニルホスフェート、ブチルフェニルジフェニルホスフェート、ジブチルフェニルフェニルホスフェート、トリブチルフェニルホスフェートを挙げることができる。

【0014】

チオリン酸エステルの例としては、脂肪族チオリン酸エステル、例えばトリイソプロピルチオホスフェート、トリブチルチオホスフェート、エチルジブチルチオホスフェート、トリヘキシルチオホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルチオホスフェート、トリラウリルチオホスフェート、トリステアリルチオホスフェート、トリオレイルチオホスフェート；および芳香族チオリン酸エステル、例えばベンジルフェニルチオホスフェート、アリルジフェニルチオホスフェート、トリフェニルチオホスフェート、トリクレジルチオホスフェート、エチルジフェニルチオホスフェート、クレジルジフェニルチオホスフェート、ジクレジルフェニルチオホスフェート、エチルフェニルジフェニルチオホスフェート、ジエチルフェニルフェニルチオホスフェート、プロピルフェニルジフェニルチオホスフェート、ジプロピルフェニルフェニルチオホスフェート、トリエチルフェニルチオホスフェート、トリプロピルフェニルチオホスフェート、ブチルフェニルジフェニルチオホスフェート、ジブチルフェニルフェニルチオホスフェート、トリブチルフェニルチオホスフェートを挙げることができる。

【0015】

また、上記のようなリン酸エステルおよびチオリン酸エステルのアミン塩、あるいはアルキルもしくはアリール酸性リン酸エステルおよび酸性チオリン酸エステルのアミン塩も用いることができ、これらの(A)成分は単独で、あるいは二

種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0016】

潤滑油組成物中のリン酸エステル、チオリン酸エステルおよび／またはそれらのアミン塩の配合量が0.1質量%に満たない場合には、その潤滑油に十分な極圧性能を付与することができない。また、配合量が5.0質量%を超えた場合には、その配合量の増加に相応する添加効果の向上はなく、経済性を損なう。

【0017】

本発明の潤滑油組成物には、(B) 亜リン酸エステルおよび／またはそのアミン塩を0.01～1.0質量%、好ましくは、0.01～0.4質量%（潤滑油組成物全体量に対する割合であって、これらの製造時に用いられ、その後少量残留する炭化水素油を含む量である）の範囲の量で配合する。

【0018】

ただし、本発明の潤滑油組成物においては、上記の(A)成分と(B)成分の比率(A) : (B)が質量比で、1 : 1～500 : 1の範囲にあることが好ましく、より好ましくは1 : 1～50 : 1の範囲にある。

【0019】

亜リン酸エステルおよび／またはそのアミン塩は、潤滑性能を向上させるためのものであり、従来より極圧剤として使用されている公知のものの中から任意に選択して用いることができる。一般的には、炭素原子数（平均炭素原子数）が約3～30のアルキル基、アルケニル基、アルキルアリール基またはアリールアルキル基を有する亜リン酸エステルもしくはそれらのアミン塩である。

【0020】

亜リン酸エステルの例としては、脂肪族亜リン酸エステル、例えばトリイソプロピルホスファイト、トリブチルホスファイト、エチルジブチルホスファイト、トリヘキシルホスファイト、トリ-2-エチルヘキシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリステアリルホスファイト、トリオレイルホスファイト；および芳香族亜リン酸エステル、例えばベンジルフェニルホスファイト、アリルジフェニルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、エチルジフェニルホスファイト、トリブチルホスファイト、エチルジブチル

ホスファイト、クレジルジフェニルホスファイト、ジクレジルフェニルホスファイト、エチルフェニルジフェニルホスファイト、ジエチルフェニルフェニルホスファイト、プロピルフェニルジフェニルホスファイト、ジプロピルフェニルフェニルホスファイト、トリエチルフェニルホスファイト、トリプロピルフェニルホスファイト、ブチルフェニルジフェニルホスファイト、ジブチルフェニルフェニルホスファイト、トリブチルフェニルホスファイトを挙げることができる。また、ジラウリルホスファイト、ジオレイルホスファイト、ジアルキルホスファイト、およびジフェニルホスファイトなども好適に用いることができる。

また、これら亜リン酸エステルのアミン塩も用いることができ、(B)成分は単独で、あるいは二種類以上を組み合わせ使用することができる。

【 0 0 2 1 】

潤滑油組成物中の亜リン酸エステルおよび／またはそのアミン塩の配合量が 0.01 質量%に満たない場合には、その潤滑油に十分な極圧性能を付与することができない。また配合量が 1.0 質量%を超えた場合には、その配合量の増加に相応する添加効果の向上はなく、経済性を損なう。

【 0 0 2 2 】

本発明の潤滑油組成物には更に、(C)アルケニルコハク酸イミド、アルケニルコハク酸エステル、ベンジルアミンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物を 0.01～2.0 質量%、好ましくは 0.01～1.0 質量%（潤滑油組成物全体量に対する割合であって、これらの製造時に用いられ、その後に少量残留する炭化水素油を含む量である）の範囲の量で配合する。

【 0 0 2 3 】

ただし、本発明の潤滑油組成物においては、上記の (B)成分と (C)成分との比率 (B) : (C) が質量比で、1 : 0.5～1 : 20 の範囲にあることが好ましく、より好ましくは 1 : 1～1 : 3 の範囲にある。

【 0 0 2 4 】

アルケニルコハク酸イミドには、モノイミドとビスイミドがあり、例えば、平均分子量 800～8000 のポリブテンまたは平均分子量 800～8000 の塩

素化ポリブテンと無水マレイン酸とを100～200℃の温度で反応させて得られたポリブテニルコハク酸と、ポリアミンとを反応させることにより製造することができる。ポリアミンとしては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘキサエチレンヘプタミンなどを用いることができる。

【0025】

アルケニルコハク酸イミドの誘導体としては、ホウ素化合物誘導体、有機ホスホネート誘導体、更にはアルケニルコハク酸イミドをアルデヒド、ケトン、カルボン酸、スルホン酸、アルキレンオキシド、硫黄、多価アルコールなどと反応させて得られる誘導体を挙げることができる。好ましい誘導体は、ホウ素化物であり、例えば上記のポリブテニルコハク酸ポリアミン反応生成物にホウ酸もしくはホウ酸誘導体を加えて反応させることにより得ることができる。

【0026】

アルケニルコハク酸エステルおよびそれらの誘導体としては、例えば上記のポリブテンまたは塩素化ポリブテンと無水マレイン酸との反応により得られるポリブテニルコハク酸とペンタエリスリトールなど多価アルコールとのエステル、およびその誘導体を挙げることができる。また、ベンジルアミンおよびそれらの誘導体は、上記ポリブテンにフェノール、ホルムアルデヒドおよびポリアミンを反応させることにより製造することができる。

上記(C)成分は単独で、あるいは二種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0027】

潤滑油組成物中の(C)成分の配合量が0.01質量%に満たない場合には、十分なスラッジ分散性を付与できず、また水の混入時の安定性が悪くなる。また配合量が2.0質量%を超える場合には、酸化安定性が低下する傾向がある。

【0028】

さらに、潤滑油組成物には公知の各種の添加剤、例えば酸化防止剤、金属不活性化剤、抗乳化剤、消泡剤、流動点降下剤などを適宜配合してもよい。

【0029】

本発明の潤滑油組成物は、基油に各成分をそれぞれ別に、同時にあるいは順次に添加して製造することができる。あるいは、およそ数十～百倍濃度の添加剤組成物を予め調製し、これと基油とを混合して製造することもできる。

【 0 0 3 0 】

【実施例】

[実施例 1 ～ 3]

下記の基油および添加剤成分を、表 1 に記載の量（質量％）にて適宜組み合わせて配合して、潤滑油組成物を調製した。なお、リンの全含有量は表 1 に記載の量（質量 p p m）であった。

【 0 0 3 1 】

- (1) 基油（石油系基油、粘度（40℃）：約 36 c S t）
- (2) トリクレジルホスフェート溶液（T C P、第八化学(株)製）
- (3) トリフェニルチオホスフェートおよびその誘導体溶液（Irgalube232、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製）
- (4) ジラウリルホスファイト溶液（J P 212、城北化学(株)製）
- (5) アルケニルコハク酸イミド（O L O A 371、オロナイト・ジャパン(株)製）
- (6) 補助的添加剤（酸化防止剤、金属不活性化剤、抗乳化剤、消泡剤等）

【 0 0 3 2 】

[比較例 1 ～ 5]

上記の添加剤成分を適宜組み合わせて配合して、潤滑油組成物を調製した。

【 0 0 3 3 】

[潤滑油組成物の評価]

実施例および比較例の各潤滑油組成物について、その潤滑油性能を下記の試験により評価した。評価結果をまとめて表 1 に示す。

1) C M 熱安定性試験

試験油（潤滑油組成物）を下記条件で加熱した。

試験温度：150℃で

試験時間：168時間

次いで、孔径 $0.8 \mu\text{m}$ のフィルターでろ過し、 n -ヘキサンで洗浄、乾燥した後、乾燥物の重量を測定してスラッジ量を算出した。

【 0 0 3 4 】

2) シェル四球試験

シェル四球試験機に試験油を装填した後、回転数 1800 rpm で作動させて初期焼付き荷重 (I S L) を測定した。

【 0 0 3 5 】

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
(1)	99.425	98.850	99.425	99.500	99.450	99.475	99.675	99.625
(2)	0.200	0.400	—	0.200	0.200	0.200	—	—
(3)	—	—	0.200	—	—	—	—	—
(4)	0.025	0.050	0.025	—	—	0.025	0.025	0.025
(5)	0.050	0.100	0.050	—	0.050	—	—	0.050
(6)	0.300	0.600	0.300	0.300	0.300	0.300	0.300	0.300
リンの全含有量 (ppm)	180	360	160	160	160	180	20	20
CM熱安定性試験								
スラッジ量 (mg)	1.0	1.4	1.0	0.8	1.0	1.9	1.9	0.5
粘度上昇率 (%)	5	2	0	5	7	6	8	10
シェール四球試験								
ISL (kg)	80	100	80	63	63	80	80	63

【0036】

表 1 に示した結果から明らかなように、本発明の潤滑油組成物は、従来の潤滑油組成物と比較して長時間高温下にあってもスラッジの発生量が少なく、粘度の上昇も小さかった。また、本発明の潤滑油組成物は、初期焼付き荷重が高く、優れた極圧性を示した。

【 0 0 3 7 】

【発明の効果】

本発明の潤滑油組成物は、高温、高压下にあっても優れた耐熱性および極圧性を示し、かつ長期間に渡ってスラッジの発生を有効に抑制することができる。従って、特に、油圧作動油、軸受油、工業ギヤ油、摺動面用潤滑油などの非内燃機関用潤滑油組成物として優れた特性を備えており、有利に用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 油圧回路、軸受け、工業用ギヤ、摺動面用潤滑油などにおいて、高温・高圧下であっても優れた耐熱性および極圧性を示し、そしてスラッジの発生を抑制する潤滑油組成物を提供する。

【解決手段】 基油に、（Ａ）リン酸エステル、チオリン酸エステル、またはそれらのアミン塩 0.1～5.0 質量％；（Ｂ）亜リン酸エステルまたはそのアミン塩 0.01～1.0 質量％；および（Ｃ）アルケニルコハク酸イミド、アルケニルコハク酸エステル、ベンジルアミン、またはそれらの誘導体 0.01～2.0 質量％が、溶解もしくは分散されてなる潤滑油組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [391050525]

1. 変更年月日 1993年 8月31日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区芝公園1丁目6番7号 ランドマークプラザ7階
氏 名 オロナイトジャパン株式会社
2. 変更年月日 2000年10月 5日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都千代田区神田須田町1丁目1番地
氏 名 シェブロンオロナイト株式会社